

SARA FAGUNDES SATURNINO

**GRADIENTE ALTITUDINAL DE MERCÚRIO EM LÍQUEN POR
DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NA SERRA CATARINENSE**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciências Ambientais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, da Universidade do Estado de Santa Catarina.

Orientadora: Dra. Claudia Guimarães Camargo Campos

Co-orientador: Dr. Gilmar Conte

Lages, SC, Brasil

2021

**Universidade do Estado de Santa Catarina
UDESC Lages
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**GRADIENTE ALTITUDINAL DE MERCÚRIO EM LÍQUEN POR
DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NA SERRA CATARINENSE**

Elaborada por
Sara Fagundes Saturnino

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciências Ambientais

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Claudia Guimarães Camargo Campos (UDESC/CAV)

Profa. Dra. Indianara Fernanda Barcaroli (UDESC/CAV)

Profa Dra. Daniele Kasper (UFRJ)

Lages, 28 de maio de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todo apoio incondicional, em especial a minha mãe que me ensinou a ler e amar a ciência.

A Claudia, minha orientadora, por ter acreditado na minha pesquisa desde o começo e por sempre me incentivar a seguir os meus sonhos. Ao meu co-orientador, Gilmar, por toda a ajuda desde a elaboração do projeto e até mesmo cavar solo quando necessário.

Agradeço a toda equipe do departamento de solos pela grande ajuda. A Mari Campos por todos os ensinamentos e paciência. Ao Gustavo por todo tempo e força física empregados em meu projeto. Agradeço também aos colegas do laboratório de poluentes atmosféricos, em especial a Beatriz por assistir minha qualificação.

Aos velhos amigos Andressa, Caio, Lior, Luciana, Paula, Renan, Thayse, Viviane..., e aos novos, Rafaela, Mariana, Patrícia, Arliana, por toda a parceria, por entenderem minha ausência nesse período e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Agradeço também aos meus alunos da EMEB Mauro por prestigiarem meu projeto e me ensinar a ser uma melhor docente.

Ao ICMBio do Parque Nacional de São Joaquim, em especial a Ana, por serem sempre solícitos, sendo fundamental nas coletas.

Agradeço a Alexandra Elbakyan pelos artigos disponibilizados e por todo seu empenho para a popularização da Ciência.

Ao Laboratório de Radioisótopos na UFRJ, onde dei meus primeiros passos como cientista, ao Rodrigo, por seu trabalho ser minha inspiração para esse projeto e a Daniele e Olaf por terem me ensinado tudo que sei sobre mercúrio.

“Se vamos viver em tal intimidade com esses produtos químicos - comendo-os e bebendo-os, recebendo-os na medula de nossos ossos - é melhor sabermos alguma coisa sobre sua natureza e seu poder.”

Rachel Carson em *Primavera Silenciosa*, p. 30

RESUMO

O mercúrio é um elemento encontrado naturalmente no solo. Entretanto, sua concentração nos ecossistemas vem aumentando nas últimas décadas por ações antrópicas. Devido sua alta volatilidade, o transporte via atmosfera é uma das principais formas de carreamento global, podendo ser encontrado a longas distâncias de sua fonte de origem, como regiões árticas e isoladas. Sua forma mais tóxica para os seres vivos é o metilmercúrio, formado no ambiente através de fatores físico-químicos específicos. A contaminação por mercúrio representa um grave problema para a saúde pública e ambiental, que causa uma variedade de efeitos negativos. Alguns estudos em áreas montanhosas, pouco afetadas por fontes antropogênicas ou naturais de metais, indicam que a bioacumulação de metais em líquens epifíticos aumenta com o aumento da altitude. Dentre os diversos biomonitores de poluição atmosférica, os líquens são considerados eficientes, estando entre os organismos vivos mais utilizados para esse fim, em função de uma série de características que os favorecem, tanto para o monitoramento passivo, quanto ativo. O objetivo geral deste trabalho foi verificar a existência de mercúrio por deposição atmosférica em regiões montanhosas de Santa Catarina. O mercúrio total foi quantificado utilizando líquens do gênero *Parmotrema* spp. e *Usnea* spp. como bioindicadores, presentes em um gradiente de altitude de 600 a 1800 metros. As coletas aconteceram na unidade de conservação do Parque Nacional de São Joaquim no mês de fevereiro de 2021. As análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária Centro de Ciências Agroveterinárias, UDESC, Lages/SC. A metodologia seguiu o método EPA 7473 (USEPA, 2007), que consiste na digestão ácida seguida pela leitura em espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos. A concentração de mercúrio total mostrou um aumento positivo em relação ao aumento de altitude para ambos os gêneros de líquens. O gênero *Usnea* apresentou maiores concentrações de mercúrio sugerindo um maior acúmulo do poluente em seus tecidos. Os resultados mostram uma relação entre o aumento de altitude e a concentração atmosférica do mercúrio nessa região. As possíveis fontes do poluente encontram-se principalmente no litoral do estado catarinense, mostrando que o mercúrio é carreado para longe de suas fontes de origem e se deposita em regiões mais frias e de altitude.

Palavras-chave: mercúrio, líquen, regiões de altitude, poluição atmosférica.

ABSTRACT

Mercury is an element found naturally in the soil. However in recent decades its concentration in ecosystems has been increasing due to anthropic actions. Due to its high volatility, transport via the atmosphere is one of the main forms of global transport, and can be found over long distances from its source of origin, such as arctic and isolated regions. Its most toxic and stable form for living beings is methylmercury, formed in the environment through specific physical-chemical factors. Mercury contamination represents a serious problem for public and environmental health, which causes a variety of negative effects. When present in the environment, whether in soil or water, it can be transformed by organisms into highly toxic organic mercury. This type of mercury is capable of causing damage to the human nervous system, even at low levels. Some studies in mountainous areas, little affected by anthropogenic or natural sources of metals, indicate that the bioaccumulation of metals increases with the increase in epiphytic lichens. Among the various atmospheric pollution biomonitors, lichens are considered efficient, being among the living organisms most used for this purpose, due to a series of characteristics that favor them, both for passive and active monitoring. The general objective of this work was to quantify the total mercury in lichens of the genus *Parmotrema* spp. and *Usnea* spp. along an altitude gradient between 600 and 1800 meters in a mountainous region of Santa Catarina. The collections took place in the conservation unit of the National Park of São Joaquim in February 2021. The analyzes were carried out in the laboratories of the Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária Centro de Ciências Agroveterinárias, UDESC, Lages / SC. The methodology followed EPA 7473 (USEPA, 2007), which consists of acid digestion followed by reading in atomic absorption spectrometry with hydride generation. The concentration of total mercury showed a positive increase in relation to the increase in altitude for both lichen genera. The *Usnea* genus showed higher concentrations of mercury, suggesting a greater accumulation of the pollutant in its tissues. The results show a relationship between the increase in altitude and the atmospheric concentration of mercury in this region. The possible sources of the pollutant are found mainly on the coast of the state, showing that the mercury is carried away from its sources of origin and is deposited in colder and higher regions. These mountain regions are home to sensitive species of plants, fungi and wildlife, and serve as recharge areas for water resources. In addition, they are fundamental in the storage of volatile pollutants, preventing their re-emission to the atmosphere.

Keywords: mercury, lichen, altitude regions, air pollution.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura de um líquen. Filamentos do micobionte envolvendo o fotobionte | 26 |
| Figura 2 - Em (A) esquema geral de um líquen folioso e (B) esquema geral de um líquen fruticoso mostrando c = córtex, ea = extrato com algas, m = medula e cc = cilindro central | 28 |
| Figura 3 - Parque Nacional de São Joaquim e os municípios de sua abrangência | 30 |
| Figura 4 - Localização dos pontos de coleta no interior e entorno do Parque Nacional de São Joaquim (área sombreada) | 32 |
| Figura 5 - <i>Parmotrema</i> spp. (A) e <i>Usnea</i> spp. (B) coletados nos pontos de 6 | 33 |
| Figura 6 - GTA 120 Graphite Tube Atomizer. Equipamento utilizado para as análises | 35 |
| Figura 7 - Relação entre as diferentes altitudes, temperatura e a concentração de mercúrio nos líquens do gênero <i>Parmotrema</i> (barras brancas) e <i>Usnea</i> (barras pretas) | 37 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Concentração de mercúrio em líquens ao redor do mundo em $\mu\text{g}/\text{kg}$ (PPB) | 29 |
| Tabela 2 - Localidades, altitudes e coordenadas geográficas dos pontos de coleta | 32 |
| Tabela 3 - Resultados das análises de mercúrio total nos líquens <i>Parmotrema</i> e <i>Usnea</i> | 36 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------|--|
| STP | Substância Tóxica Persistente |
| POPs | Poluentes Orgânicos Persistentes |
| GEM | Mercúrio Elementar Gasoso |
| GOM | Mercúrio Oxidado Gasoso |
| PBM | Mercúrio Ligado a Partículas |
| RGM | Gases Reativos de Mercúrio |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| CMM | Convenção de Minamata sobre o Mercúrio |
| PNUMA | Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente |
| MAPEO | Mineração Artesanal e de Pequena Escala de Ouro |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| MERCOSUL | Mercado Comum do Sul |
| SOD | Superóxido Dismutase |
| PNSJ | Parque Nacional de São Joaquim |
| EPAGRI/CIRAM | Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina |
| PPB | Partes por Bilhão |
| USEPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--|---------------------|
| Hg | Mercúrio |
| Zn | Zinco |
| Cd | Cádmio |
| HgS | Cinábrio |
| HgSb ₄ S ₈ | Livingstonita |
| Hg ₃ S ₂ Cl ₂ | Corderoite |
| Hg ²⁺ | Íon mercúrico |
| Hg ⁰ | Mercúrio elementar |
| CH ₃ | Metil |
| CH ₃ Hg ⁺ | Metil Mercúrio |
| (CH ₃) ₂ H | Dimetil Mercúrio |
| Hg ₂ Cl ₂ | Cloreto de Mercúrio |
| SO ₂ | Dióxido de enxofre |
| BrCl | Cloreto de bromo |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 16 |
| 1.1.1 Objetivo geral | 16 |
| 1.1.2 Objetivos específicos | 16 |
| 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 16 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 O MERCÚRIO..... | 17 |
| 2.2 A DIVERSIDADE QUÍMICA DO MERCÚRIO NOS ECOSISTEMAS..... | 17 |
| 2.3 POLÍTICAS PÚBLICAS REFERENTES AO MERCÚRIO | 19 |
| 2.4 BRASIL E AS DIFERENTES FONTES DE MERCÚRIO | 20 |
| 2.4.1 O advento do garimpo | 20 |
| 2.4.2 Atividades industriais | 21 |
| 2.4.3 Legislação brasileira | 22 |
| 2.4.4 Visão científica..... | 23 |
| 2.5 MERCÚRIO E SAÚDE HUMANA..... | 24 |
| 2.6 LIQUENS COMO BIOMONITORES | 26 |
| 2.6.1 Os líquens no monitoramento do mercúrio em regiões montanhosas | 28 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 30 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE COLETA | 30 |
| 3.2 COLETA DO MATERIAL DE ESTUDO | 33 |
| 3.3 DADOS METEOROLÓGICOS | 34 |
| 3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE | 34 |
| 3.5 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO..... | 35 |
| 3.6 ANÁLISES DE ESTATÍSTICA | 35 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 4.1 CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL | 36 |
| 4.2 IDENTIFICANDO FONTES DE MERCÚRIO | 38 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 39 |
| REFERÊNCIAS | 40 |
| APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO E RESULTADOS DA ANÁLISE. | |

1 INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal representado pelo símbolo Hg. O seu aporte para o ambiente pode acontecer por meio de eventos naturais, como incêndios florestais e erupções vulcânicas (ERMOLIN et al., 2018). Porém, a maior parte do mercúrio presente nos ecossistemas é proveniente de atividades antrópicas. As fontes antrópicas ocorrem através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outras (LACERDA; MALM, 2008).

Elementos traço tóxicos, como o mercúrio, são indicadores importantes da pressão humana exercida sobre o meio ambiente. Sua alta concentração nos solos pode prejudicar a saúde do ecossistema como um todo, afetando desde microrganismos até o homem (SIUDEK et al., 2016). Desde o início da industrialização, o Hg tem sido depositado em diversos ecossistemas, mesmo em áreas remotas. A concentração de mercúrio liberada para o ambiente reduziu nos últimos anos, no entanto, consideráveis quantidades de Hg ainda são utilizadas pelas indústrias e mineração (TRIPATHEE et al., 2019).

Estudos anteriores mostraram que as florestas de alta altitude podem receber elevada cargas de poluentes via deposição atmosférica (BARGAGLI, 2016). Os gradientes de elevação íngremes encontrados em regiões montanhosas criam mudanças abruptas no clima, que por sua vez levam a mudanças nas comunidades florestais. Fatores meteorológicos e biológicos influenciam a deposição de Hg ao longo dos gradientes de montanha, mesmo em distâncias relativamente pequenas (BLACKWELL; DRISCOLL, 2015).

Assim, da mesma forma que os poluentes orgânicos persistentes (POPs), que são depositados em regiões mais frias do planeta através do processo de destilação fria (WANIA; MACKAY, 1996), o Hg emitido de planícies mais quentes (especialmente onde existem fontes de poluição) pode ser transportado e depositado em montanhas arborizadas mais frias e altas (BARGAGLI, 2016).

Estudos em áreas montanhosas, pouco afetadas por fontes antropogênicas ou naturais de metais, indicam que a bioacumulação de metais em líquens epifíticos aumenta com o aumento da altitude (BARGAGLI et al., 2016). Dentre os diversos bioindicadores de poluição atmosférica, os líquens são considerados eficientes, estando entre os organismos vivos mais utilizados para esse fim, em função de uma série de características que os favorecem, tanto para o monitoramento passivo, quanto ativo. O monitoramento passivo analisa a diversidade de

poluentes, e o monitoramento ativo consiste no transplante de talos de líquens de área despoluída para área potencialmente poluída mantendo os talos no local por determinado período e, em seguida, verifica-se os teores de determinados elementos acumulados (COSTA, 2018).

Ao contrário das plantas, a nutrição dos líquens independe do substrato. Isto deve-se ao fato de os líquens não apresentarem sistema de raízes, cutícula cerosa e nem estômatos. Assim sendo, para sua nutrição mineral os líquens dependem amplamente de depósitos (secos e úmidos) provenientes da atmosfera. A rica ramificação em muitas espécies e os grandes espaços intercelulares dentro do talo também facilitam o aprisionamento de partículas transportadas pelo ar, como os metais pesados (COSTA, 2018).

Essas regiões de altitude têm solos rasos, abrigam espécies de plantas, fungos e animais selvagens sensíveis, e servem como áreas de recarga para recursos hídricos. Como resultado, há uma necessidade crítica de caracterizar e quantificar a deposição atmosférica de poluentes em paisagens montanhosas e seu papel no sequestro desses compostos (BLACKWELL; DRISCOLL, 2015). A identificação das regiões e características onde a deposição e a bioacumulação são maiores é fundamental para compreender a dinâmica e os efeitos do Hg em todo o ecossistema.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a existência de mercúrio por deposição atmosférica em regiões montanhosas de Santa Catarina.

1.1.2 Objetivos específicos

- 1) Verificar os efeitos da altitude na concentração do mercúrio;
- 2) Comparar entre os gêneros de líquens o bioindicador mais adequado para o mercúrio.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A estrutura da dissertação está dividida em cinco seções principais mais as referências bibliográficas. A primeira seção apresenta a introdução da dissertação, com a contextualização do tema, a justificativa e os objetivos da pesquisa. A segunda apresenta a revisão bibliográfica dos principais assuntos importantes para realização deste trabalho, explicando o que é o mercúrio, a problemática envolvida no seu aporte excessivo para o ambiente e a importância dos líquens no biomonitoramento de metais pesados como o mercúrio.

Os materiais e métodos utilizados em todas as etapas da pesquisa encontram-se na terceira seção. Já a quarta seção apresenta os resultados e discussão deste trabalho. Por fim, a quinta e última seção expõe as conclusões obtidas durante a realização da pesquisa. No final ainda são encontradas todas as referências citadas nesse trabalho e um apêndice com dados de análise.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MERCÚRIO

O mercúrio, é um metal cujo elemento químico é simbolizado por Hg, uma abreviação da palavra grega "Hydrargyros", que significa prata líquida, forma como o mercúrio era conhecido na antiguidade. O mercúrio elementar é um elemento especial por ser o único metal que é líquido à temperatura ambiente (temperatura de fusão $-38,83^{\circ}\text{C}$). A razão para esta baixa temperatura de fusão tem contribuições da configuração eletrônica (GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

O orbital 6s no Hg é completamente preenchido e contraído, o que desfavorece ligações metal-metal e resulta na elevada energia de ionização ($1007 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) frente aos elementos da mesma família na tabela periódica (Zn e Cd possuem $906,1$ e $876,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente). Com isso as interações Hg-Hg tornam-se mais fracas do que deveriam ser. Devido a estas propriedades, a formação de ligas com outros metais, como o ouro e o chumbo, conhecidas como amálgamas, é facilitada (GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

Mercúrio é um elemento de ocorrência natural com uma concentração de aproximadamente $80 \mu\text{g kg}^{-1}$ na crosta terrestre e 0.3 ng L^{-1} na água do mar. É encontrado principalmente na forma do mineral cinábrio (HgS), mas também está presente em pequenas quantidades nos minerais livingstonite (HgSb_4S_8) e corderoite ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$). Os mais ricos depósitos geológicos onde o mercúrio pode ser encontrado estão em áreas chamadas de cinturões mercuríferos, que se referem a regiões geológicas associadas à atividades vulcânicas (GWOREK et al., 2016).

2.2 A DIVERSIDADE QUÍMICA DO MERCÚRIO NOS ECOSISTEMAS

O mercúrio existe em três formas principais na atmosfera: mercúrio elementar gasoso (GEM), mercúrio oxidado gasoso (GOM) e mercúrio ligado a partículas (PBM). Após a emissão, o Hg elementar (Hg°) pode ser transportado por longas distâncias antes da oxidação e remoção por deposição seca de partículas ou por deposição úmida (DRISCOLL et al., 2013). O tempo de residência atmosférica do Hg° é de vários meses a um ano e pode, portanto, ser transportado e depositado em locais remotos como o Ártico e Antártica. Os gases reativos de mercúrio (RGM) e o Hg iônico ligado a partículas (Hg^{2+}) têm menor tempo de residência atmosférica (horas a dias) e, como resultado, são geralmente depositados local ou regionalmente (NGUYEN et al., 2021).

Após aporte no solo, a dinâmica do mercúrio pode estar associada à do carbono orgânico, neste caso, um importante fator a ser considerado é o alto teor de matéria orgânica presente em determinados sistemas terrestres (OLIVEIRA et al., 2007). Estudos como o de Gruba et al. (2019), reforçam a influência da altitude e matéria orgânica do solo como fatores que aumentam a deposição e complexação do mercúrio.

A poluição das águas por mercúrio está associada especialmente à possibilidade de metilação no meio ambiente de sua forma inorgânica, Hg^{2+} , por bactérias, e à complexação com compostos orgânicos dissolvidos que possibilita a manutenção de concentrações relativamente elevadas na coluna d'água e acesso preferencial à biota (LACERDA; MALM, 2008).

Esses processos facilitam a permanência e o transporte de mercúrio no meio aquático, assim como transferem a contaminação para ecossistemas bastante afastados da fonte de contaminação. Assim, a formação de complexos orgânicos do mercúrio acelera a bioacumulação na cadeia alimentar e maximiza seus efeitos nocivos sobre ecossistemas naturais e a saúde humana (KASPER et al., 2017).

Os insumos para os ecossistemas ocorrem em grande parte na forma Hg^{2+} , enquanto a maior parte do mercúrio orgânico, entre eles o metilmercúrio (MetilHg) é produzida nos ecossistemas (DRISCOLL et al., 2013). Bisinoti e Jardim (2004), mostram que o mercúrio inorgânico pode ser metilado em condições aeróbias e anaeróbias por dois mecanismos distintos: o biológico, mediado por microorganismos e fungos, principalmente pela reação com a metilcobalamina, e o químico ou abiótico, que pode ocorrer por três caminhos principais: (a) via reação de transmetilação; (b) por meio da radiação ultravioleta na presença de compostos orgânicos doadores do grupo metila e (c) por reação com os ácidos fúlvicos e húmicos.

Para explicar a formação de metilmercúrio em condições bióticas, deve-se entender o mecanismo relacionado à metilcobalamina. Também conhecida como vitamina B12, ela pode estar disponível em quantidades significativas no ambiente, porque é uma coenzima produzida pelas bactérias tanto aeróbias quanto anaeróbias. Este composto é capaz de transferir o grupo metila para o íon Hg^{2+} formando o metil e o dimetilmercúrio como mostra as equações (1) e (2) (BISINOTI; JARDIM, 2004).



As diferentes formas de composição do mercúrio interagem com o meio ambiente, reforçando a fundamental importância de um monitoramento eficiente ou de medidas de controle, as quais minimizem os impactos negativos.

2.3 POLÍTICAS PÚBLICAS REFERENTES AO MERCÚRIO

Devido as suas características físico-químicas e ser considerado um poluente que ultrapassa fronteiras geográficas, o mercúrio precisa de um controle que engloba diferentes entidades. As contaminações, ocasionadas pelo mercúrio produziram inúmeras iniciativas, em nível global, regional e local, para se buscar uma solução aos impactos à saúde e ao meio ambiente.

Em agosto de 2017 entrou em vigor a Convenção de Minamata sobre o Mercúrio (CMM), um tratado global assinado em 2013 por 128 países, visando proteger a saúde humana e o ambiente dos efeitos adversos do Hg. Através deste tratado, os países signatários, incluindo o Brasil, comprometeram-se em proibir novas minas de Hg, eliminar progressivamente as minas já existentes, tomar medidas de controle sobre as emissões atmosféricas e regulamentar internacionalmente o setor informal para mineração artesanal e de ouro em pequena escala (LAUTHARTTE et al., 2018).

A CMM recebeu o topônimo “Minamata” devido aos impactos da contaminação ambiental de mercúrio na Baía de Minamata, no Japão, entre os anos de 1932 e 1968, pela indústria química Chisso Corporation, uma das piores catástrofes químicas da história da humanidade (FENNER, 2017).

A doença neurológica debilitante, causada pela ingestão de mercúrio, ficou conhecida como a “doença de Minamata” e foi identificada em 1956 nessa cidade, devido à contaminação liberada por meio de águas residuais da indústria química, resultando em milhares de mortes, assim como no desenvolvimento dessa doença congênita. Estima-se que mais de três mil pessoas sofreram várias deformidades ou morreram, sendo detectados os sintomas de intoxicação grave por mercúrio. Esta contaminação ocorreu pela introdução do mercúrio orgânico na cadeia alimentar de peixes e frutos do mar que causaram intoxicação grave na população que vivia na região (YORIFUJI, 2013).

Nos anos de 1960, criaram-se marcos legais a fim de regular esta questão em todo o mundo. Em meados de 1990, os organismos internacionais financiaram vários projetos nacionais sobre a regulação do uso do mercúrio. O Programa das Nações Unidas para o Meio

Ambiente (PNUMA), por sua vez, lançou a “Avaliação Global sobre o Mercúrio” em 2002. Em diferentes lugares do mundo verificou-se os impactos causados pela ocorrência do mercúrio em determinados meios, fortalecendo a necessidade de medidas de controle e a existência de políticas públicas. Além das políticas globais, cabe a cada país um incentivo a estas medidas mitigadoras como uma fiscalização em relação as fontes poluidoras (FENNER, 2017).

2.4 BRASIL E AS DIFERENTES FONTES DE MERCÚRIO

2.4.1 O advento do garimpo

A contaminação por mercúrio no Brasil mostra duas diferentes fontes deslocadas temporalmente e geograficamente. A primeira, originada na indústria de cloro-soda, foi responsável pela principal importação de mercúrio para o país e pelas principais emissões para o meio ambiente até a década de 80. Essas emissões localizavam-se particularmente na região sul-sudeste. A partir da década de 80, o garimpo de ouro, localizado principalmente na Amazônia, tornou-se o principal comprador de mercúrio no Brasil, sendo responsável pela maior emissão deste poluente para o meio ambiente. A exploração de ouro atingiu seu máximo de produção na década de 1980 com 100 toneladas por ano (LACERDA, 1997). Entre as décadas de 1980 e 1990, a produção foi diminuindo devido à queda no preço e esgotamento das reservas de ouro, chegando a 30 toneladas/ano ao final dos anos 90 (LAUTHARTTE et al., 2018).

O mercúrio é utilizado na separação de partículas finas de ouro através da amalgamação. O amalgama separado é queimado, geralmente a céu aberto, liberando grandes quantidades de mercúrio para a atmosfera. Durante o processo, quantidades variáveis de mercúrio são perdidas na forma metálica para rios e solos, e rejeitos contaminados são deixados a céu aberto na maioria dos sítios de garimpo. O ouro produzido desta forma ainda contém de 2 a 7% em peso de mercúrio como impureza, este é sublimado a altas temperaturas durante a purificação do ouro, resultando em séria contaminação dos ambientes de trabalho e da atmosfera urbana onde esta operação é realizada (LACERDA, 1997).

A quantidade de mercúrio liberada para o meio ambiente, na produção de 1.0 kg de ouro, são variáveis e dependem das condições de operação e das concentrações de ouro no minério. Os primeiros fatores de emissão relatados para os garimpos de ouro na Amazônia, variavam de 2.0 a 4.0 kg de Hg por 1.0 kg de ouro produzido (PFEIFFER et al., 1988).

No ano de 2016, estimou-se que a emissão de mercúrio para a atmosfera pela atividade de Mineração Artesanal e de Pequena Escala de Ouro (MAPEO) variou entre 11 e 161 toneladas, levando em consideração a produção legal e ilegal de ouro, especialmente na Amazônia Legal, ocorrendo principalmente no Mato Grosso e Pará, mas também podendo ser encontrado pelo Amapá, Rondônia, Amazonas, Tocantins e Bahia. Dados de 2018 sugerem que existam entre 80 mil a 800 mil garimpeiros que atuam de forma legal e ilegal nessas regiões (SOUSA, 2019).

Atualmente, nos garimpos legais, o Hg utilizado no processo de extração de ouro é reutilizado após a destilação em retortas (destiladores ou cadinhos), que quando mal manuseadas, podem desprender vapor de Hg⁰ para a atmosfera, além de causar a exposição do operador. O mesmo acontece em escala menor com a fusão do ouro nos comércios especializados (LAUTHARTTE et al., 2018).

Estudos recentes como o de Kutter e Castilhos (2017), mostram uma relevante redução nas emissões de Hg para a atmosfera, considerando a mineração artesanal de pequena escala de ouro no Brasil. Os resultados apontam uma perda de Hg para o meio ambiente <15% do Hg utilizado no processo, sendo este valor inferior ao reportado para a década de 80, onde até 100% do Hg utilizado era lançado no meio ambiente. Os valores exatos de emissão ainda são controversos, uma vez que existe uma grande parcela de garimpos ilegais. Isso gera falta de dados para uma atualização precisa.

2.4.2 Atividades industriais

O mercúrio possui uma vasta utilidade na indústria, é bastante usado em processos na indústria elétrica, elaboração de instrumentos científicos, lâmpadas fluorescentes, indústria de cloro-soda, catalisadores, materiais odontológicos, em laboratórios de pesquisa, análises químicas e biológicas, indústria farmacêutica, refino do petróleo, fabricação de ácido acético e de acetaldeído, indústrias de papel, dentre outras (LACERDA; MALM, 2008).

O Brasil, na década de 80, tornou-se um dos principais países emissores desse tipo de metal para o meio ambiente, a partir de fontes industriais, principalmente pela indústria de cloro-soda, responsável pela importação de mercúrio para o país. Segundo Lacerda (1997) ela é responsável por emissões na ordem de 10,1% do total lançado ao ambiente.

Estima-se que as células eletrolíticas de mercúrio emitem cerca de 127 g desse metal por tonelada de cloro produzido (SILVA et al., 2017). Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Álcali /Abiclor, a tecnologia de células de mercúrio ainda responde por

14% da capacidade instalada total para produção de cloro no país. Considerando que a produção brasileira de cloro do primeiro trimestre de 2019 foi de 254.900 toneladas, projeta-se uma emissão de 18 t/ano de mercúrio no meio ambiente (LEMOS et al., 2019).

2.4.3 Legislação brasileira

Uma das primeiras medidas criadas no Brasil sobre as políticas de controle do mercúrio foi a Portaria de nº 3.214 de 8 de junho de 1978 que estabelece um limite aceitável de mercúrio de 0,04 mg/m³ no ar atmosférico, em qualquer forma química (BRASIL, 1978). Em 1981 a Política Nacional do Meio Ambiente, Lei nº 6.938/1981, regulamentada pelo Decreto nº 97.634/1989 delegou ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) a responsabilidade de autorizar a importação e gerenciar a produção, a comercialização e o uso de mercúrio metálico no Brasil. Para autorizar a importação, o IBAMA exige que a empresa faça parte do Cadastro Técnico Federal, no qual todas as informações a respeito das atividades desenvolvidas são descritas. Todo reciclador, comerciante e usuário de mercúrio metálico deve declarar informações sobre as atividades exercidas com o mercúrio metálico, sejam elas potencialmente poluidoras, conforme Lei nº 10.165/2000, Instrução Normativa nº 31/2009, ou não (BRASIL, 1989).

Em 13 de fevereiro de 1989 o Decreto nº 97.507 foi criado para regulamentar o uso de mercúrio para extração de ouro. Trata do licenciamento da atividade garimpeira e veda o uso de mercúrio em garimpos não licenciados (BRASIL, 1989). A Resolução nº 257 de 30 de junho de 1999 estabelece que pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, tenham os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequados (CONAMA, 1999).

A Resolução RDC nº 306 de 7 de dezembro de 2004 dispõe sobre o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde contendo mercúrio. Segundo essa resolução, os resíduos devem ser acondicionados em recipientes sob selo d'água e posteriormente encaminhados para a recuperação. Este tipo de recomendação tem fundamental importância em consultórios odontológicos onde se utiliza mercúrio para produção de amálgamas de prata para restauração dentária (BRASIL, 2004).

A Resolução nº 396 de 03 de abril de 2008 preconiza que os níveis aceitáveis de mercúrio em água subterrânea são de 0,001 mg/L para água de consumo humano, de 0,01 mg/L para água de dessedentação de animais, de 0,002 mg/L para irrigação e de 0,001 mg/L para recreação. Já os níveis de mercúrio aceitáveis em água doce superficial é de 0,0002 mg/L para

águas de Classe Especial, Classe 1 e Classe 2, de 0,002 mg/L para águas de Classe 3 e Classe 4 (CONAMA, 2008). As Resoluções nº 344 de 25 de março de 2004 e nº 420 de 28 de dezembro de 2009 estabelecem os limites aceitáveis de mercúrio em sedimentos e solo, respectivamente. Os limites para do mercúrio para sedimento Nível 1 é de 0,170 mg/Kg e para Nível 2 é de 0,486 mg/Kg. Em solo o valor de referência de qualidade é de 0,05 mg/kg (CONAMA, 2004; CONAMA, 2009) .

No Brasil, o órgão responsável por estipular os limites máximos de contaminantes em alimentos é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Através da Resolução da Diretoria Colegiada nº 42 de 29 de agosto de 2013, foi estabelecido o limite máximo de Hg total de 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para peixes não predadores e 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para peixes predadores. Essa resolução incorpora-se ao Regulamento Técnico do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) e vale, portanto, em todos os países participantes (ANVISA, 2013).

2.4.4 Visão científica

Após o incidente com o mercúrio em Minamata e o conhecimento de seus efeitos tóxicos, houve um crescimento considerável nos estudos referentes ao impacto do mercúrio na saúde humana, mantendo se em destaque ao longo de décadas (GRANDJEAN, 2017). As pesquisas referentes ao mercúrio no ambiente e seus impactos foram realizados em sua maioria na região amazônica, com ênfase nas concentrações de mercúrio nos rios, solos e peixes da região. As demais regiões brasileiras ainda carecem de estudos sobre a dinâmica desse metal, pois devido a suas dimensões continentais, o Brasil possui uma ampla caracterização climática e de ecossistemas muito diversos.

2.5 MERCÚRIO E SAÚDE HUMANA

A toxicidade do mercúrio é conhecida desde os tempos antigos e seus usos terapêuticos também foram explorados no passado. Em particular, o cloreto de mercúrio (Hg_2Cl_2) foi um importante medicamento para o tratamento da sífilis. Os riscos para a saúde ocupacional eram descritos por Bernardino Ramazzini 300 anos atrás. Riscos devidos à contaminação ambiental veio à tona quando, por volta de 1960, descobriu-se a doença neurológica debilitante causada pelo mercúrio na cidade de Minamata no Japão (GRANDJEAN, 2017).

O mercúrio e seus compostos podem provocar diversos problemas à saúde humana, tanto em decorrência de exposição aguda ou crônica, agindo por sua afinidade com grupamentos sulfidrilas presentes em sistemas enzimáticos, em órgãos e tecidos distintos. Os efeitos tóxicos variam de acordo com a forma de ocorrência e exposição, podendo apresentar efeitos sobre o sistema nervoso, renal, reprodutor, imunológico, cardiovascular, atividade motora e efeitos genotóxicos (GRANDJEAN, 2017). A intoxicação aguda pode ser gerada de maneira acidental, pelo consumo, aspiração ou contato dérmico em grandes quantidades. Os principais órgãos afetados após a intoxicação aguda são os rins, pulmões e intestino (LOEZER et al., 2016).

As lesões renais acarretadas pelo mercúrio são progressivas. A nefrotoxicidade observada, em especial pela presença dos sais inorgânicos de mercúrio, deve-se à interação direta do metal com as células tubulares renais e sua concentração inerente dentro delas (PERLINGUEIRO, 1993).

Também tem sido constatado que vapores de mercúrio, em altas concentrações, geram lesões pulmonares como irritação traqueo-branquial, podendo progredir de edema lesional à fibrose intersticial difusa. Tais alterações parecem estar associadas com a capacidade do íon mercúrico em inativar, a nível celular, enzimas como a superóxido dismutase (SOD) resultando em menor eliminação de radicais livres, os quais passam então a induzir lesões pulmonares. Além de complicações renais e respiratórias, a exposição aguda também resulta em problemas visuais, mentais e sintomas como salivação, fadiga, fraqueza, tremores e febre (PERLINGUEIRO, 1993).

O principal alvo de ação do metilmercúrio é o sistema nervoso. Uma vez absorvido, sua distribuição se dá em todos os tecidos do corpo, sendo a concentração encontrada no cérebro seis vezes superior à do sangue (GRANDJEAN, 2017). Como característica neuropatológica, ocorrem alterações nas funções visuais, auditivas e, principalmente, motoras, ocasionadas pela degeneração do cerebelo. Em casos severos, os danos são irreversíveis devido à destruição das células neurais (WHO, 2017). A exposição crônica por metilmercúrio, por exemplo, pode provocar danos ao sistema nervoso central, afetando principalmente áreas específicas do cérebro como lobos temporais e cerebelo. Os principais sintomas observados são: ataxia (perda dos movimentos voluntários), disartria (problema na articulação de palavras), parestesia (perda de sensibilidade), diminuição do campo visual, dificuldade auditiva, mudança de personalidade, tremores e perda de memória. Contaminações severas podem causar cegueira, coma e morte (OGA et al., 2008).

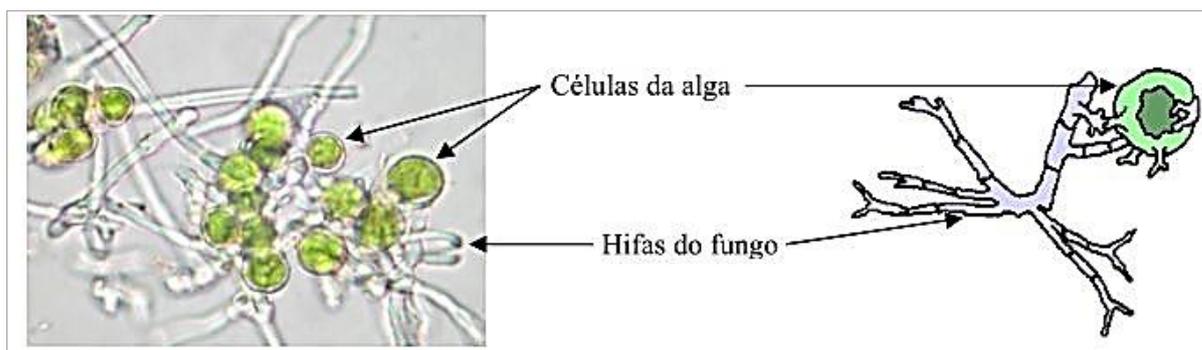
Exposição de longo prazo a Hg inorgânico ou orgânico pode danificar permanentemente o cérebro, os rins e fetos em desenvolvimento. O Hg orgânico ingerido em peixes contaminados pode causar danos ao cérebro, principalmente na fase fetal, isso porque o metilmercúrio atravessa facilmente a placenta e a barreira hematoencefálica e é neurotóxico. O envenenamento pré-natal com altas doses causa doenças mentais, retardo e paralisia cerebral. Estudos mostram que a exposição é mais perigosa para crianças pequenas do que para adultos, o que pode resultar em interferência no desenvolvimento de habilidades motoras e cognitivas (CHAN, 2011).

A ingestão de alimentos contaminados é uma das formas de exposição ao mercúrio. O peixe é considerado uma das principais vias de intoxicação alimentar de Hg. Isso se deve à sua alta capacidade de bioacumulação, especialmente na forma orgânica. As concentrações de mercúrio na maioria dos produtos alimentícios são baixas, podendo ser detectado em produtos como carnes, especialmente em vísceras. No entanto, peixes de água doce e frutos do mar em geral (incluindo mamíferos marinhos) constituem as fontes dominantes, onde ocorre principalmente o mercúrio na forma de metilmercúrio (70-90% do total). As maiores concentrações de metilmercúrio são encontradas em peixes de mais alto nível trófico na cadeia alimentar e variam entre 50 e 1400 ng g⁻¹. A concentração é influenciada também pela espécie, a idade e fatores ambientais, como pH e potencial redox da água (HERMANN, 2020).

2.6 LIQUENS COMO BIOMONITORES

Líquens são organismos simbióticos compostos por um ou mais fungos (micobionte) e uma ou mais algas verdes ou cianobactérias (fotobionte), como mostrado na Figura 1. Como resultado desta associação entre os simbiontes, eles apresentam um talo morfológicamente distinto que pode ser classificado como crostoso, folioso, fruticoso, filamentoso, esquamuloso ou dimórfico. Os líquens são organismos que mantêm a uniformidade ao longo do tempo e que apresentam ampla distribuição geográfica, podendo ser encontrados em vários substratos como no córtex de árvores, em rochas, no solo e nas folhas (LUCHETA et al., 2018).

Figura 1 – Estrutura de um líquen. Filamentos do micobionte envolvendo o fotobionte.



Fonte: Spielmann e Marcelli (2006).

Os líquens têm diversos usos, especialmente na indústria de cosméticos (principalmente perfumes), em atividades antibióticas e antitumorais, na datação de determinados substratos (liquenometria) e também recentemente no monitoramento do aquecimento global. Contudo, provavelmente, a maior aplicação ocorre no biomonitoramento da qualidade do ar (SPIELMANN E MARCELLI, 2006).

O uso de líquens como indicadores da qualidade do ar, remonta às observações de Nylander (1866) nos “Jardin du Luxembourg” em Paris. Desde então, a avaliação das mudanças na composição das comunidades de líquens tornou-se uma das ferramentas mais utilizadas. Desde a Revolução Industrial, o declínio de diversas populações líquênicas chamou a atenção dos pesquisadores. Sabe-se que diversas espécies são sensíveis a vários poluentes, especialmente dióxido de enxofre (SO₂). Acabam cedendo espaço para espécies mais competitivas, que se tornam dominantes em muitas paisagens urbanas. Em casos de níveis de poluição muito elevados, os líquens desaparecem totalmente, fenômeno conhecido como “deserto líquênico” (ABAS, 2021).

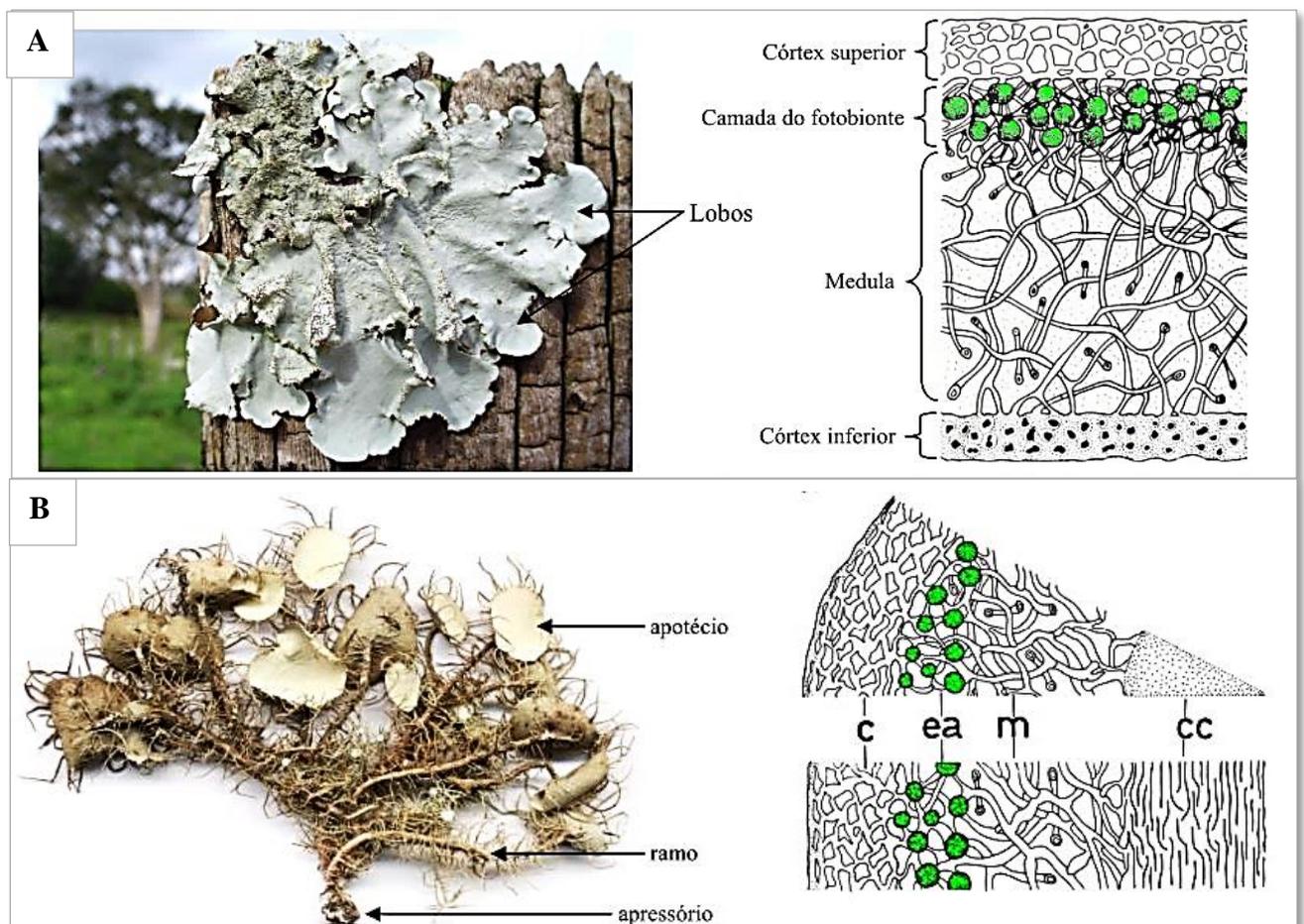
Dentre os diversos bioindicadores de poluição atmosférica, os líquens são considerados eficientes, estando entre os organismos vivos mais utilizados para esse fim, em função de uma série de características que favorecem tanto o monitoramento passivo, quanto o ativo. Algumas dessas características são: ausência de camadas protetoras como cutícula ou camadas serosas; ampla distribuição geográfica; nutrição por meio da absorção de nutrientes dispersos no ar; ausência de estrutura de excreção e, por isso, os compostos absorvidos durante sua vida ficam retidos no talo líquênico (COSTA, 2018).

Além disso, promovem fotossíntese por meio do componente fotobionte, o que permite que cresçam ao longo de todo o ano, ainda que lentamente, e que absorvam elementos do ar de forma contínua. A rica ramificação do talo em muitas espécies e os grandes espaços

intercelulares dentro do talo também facilitam o aprisionamento de partículas transportadas pelo ar, como os metais pesados (COSTA, 2018).

A morfologia do líquen influencia na taxa de acumulação dos elementos provenientes da atmosfera. Líquens foliosos são dorsiventrals e possuem talos com superfície bem definida e são presos ao substrato em toda a extensão. Os líquens fruticosos são densamente ramificados e com um único ponto de fixação (Figura 2). A forma de crescimento ordena a orientação na superfície do líquen para acúmulo do elemento aerotransportado; alguns estudos têm mostrado que os líquens foliosos acumulam quantidades maiores de elementos aerotransportados quando comparados com líquens fruticosos (RAPOSO JUNIOR et al., 2007).

Figura 2 – Em (A) esquema geral de um líquen folioso e (B) esquema geral de um líquen fruticoso mostrando **c** = córtex, **ea** = extrato com algas, **m** = medula e **cc** = cilindro central.



Fonte: Spielmann e Marcelli (2006, p. 6).

2.6.1 Os líquens no monitoramento do mercúrio em regiões montanhosas

Alguns estudos em áreas montanhosas, pouco afetadas por fontes antropogênicas ou naturais de metais, indicam que a bioacumulação de metais como o mercúrio aumenta com a elevação em líquens epifíticos (BARGAGLI et al., 2016).

A deposição atmosférica sofre mudanças físico-químicas com a elevação, aumentando sua intensidade e essas mudanças podem afetar o impacto do Hg transportado por longas distância em ecossistemas florestais montanhosos. Embora esta seja uma questão ambiental importante, tem recebido relativamente pouca atenção (BARGAGLI et al., 2016).

O mercúrio elementar Hg^0 apresenta um elevado tempo de residência atmosférica podendo ser carregado por longas distancias de sua fonte de origem antes da deposição. Na atmosfera pode acontecer reações de oxidação e redução entre as formas químicas do mercúrio. Quando ocorre a oxidação para a forma Hg^{+2} o mercúrio perde sua mobilidade atmosférica e precipita. Estudos como Lyman et al. (2020) e Horowitz et al. (2017) sugerem que algumas condições climáticas e a composição química da atmosfera favorecem essas reações de oxidação.

As baixas temperaturas, o aumento da pluviosidade e a disponibilidade de halogênios, como o Br, são alguns desses fatores. Além disso Lyman et al. (2020) relata a influência do O_3 e OH nesse processo de oxidação. Essas condições são encontradas principalmente em regiões de altitude, como a serra catarinense, favorecendo a deposição do mercúrio. Após a precipitação o mercúrio é retido no solo, vegetação e em outros organismos como os líquens analisados no presente trabalho.

O papel do efeito orográfico somado a incidência da massa polar atlântica podem contribuir para o transporte atmosférico do Hg. Formada próximo ao litoral sul da Argentina, a massa polar atlântica combina características de alta umidade e baixas temperaturas, apresentando grande influência sobre o continente sul-americano, principalmente durante os meses de inverno. Ao ascender sobre os vales e serras do Sul do Brasil, a massa polar atlântica pode provocar a formação de geadas, precipitação de neve ou fortes ventos (MEIRE et al., 2012).

Somado a esses fatores, Daly e Wania (2005) ainda apontam para a possível influencia de ventos ascendentes diurnos que transportam principalmente compostos mais voláteis para essas regiões. Entretanto, outras variáveis também podem influenciar o transporte atmosférico do mercúrio, como por exemplo, as elevadas taxas anuais de precipitação (MEIRE et al, 2012).

O biomonitoramento pode determinar a concentração média de Hg atmosférico mesmo quando as mudanças nas condições meteorológicas causam flutuações (PANICHEV et al., 2019). Na Tabela 1 são mostradas algumas concentrações de Hg em líquens ao redor do mundo.

Tabela 1 – Concentração de mercúrio em líquens ao redor do mundo em $\mu\text{g}/\text{kg}$ (PPB).

| Região | Líquen | [Hg] ($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|-----------------------------|------------------------------|--|
| Quebec, Canadá | <i>Alectoria ochroleuca</i> | 10 - 270 |
| Terra de Vitória, Antártica | <i>Umbilicaria decussata</i> | 90 - 1661 |
| Baía de Hudson, Canadá | <i>Evernia, Usnea</i> | 80 - 2060 |
| James R. I., Antártica | <i>Usnea antarctica</i> | 330 - 720 |
| Parque Kejimikujik, Canadá | <i>Usnea</i> spp. | 66 - 660 |
| Nova Escócia, Canadá | <i>Usnea</i> spp. | 62 - 518 |

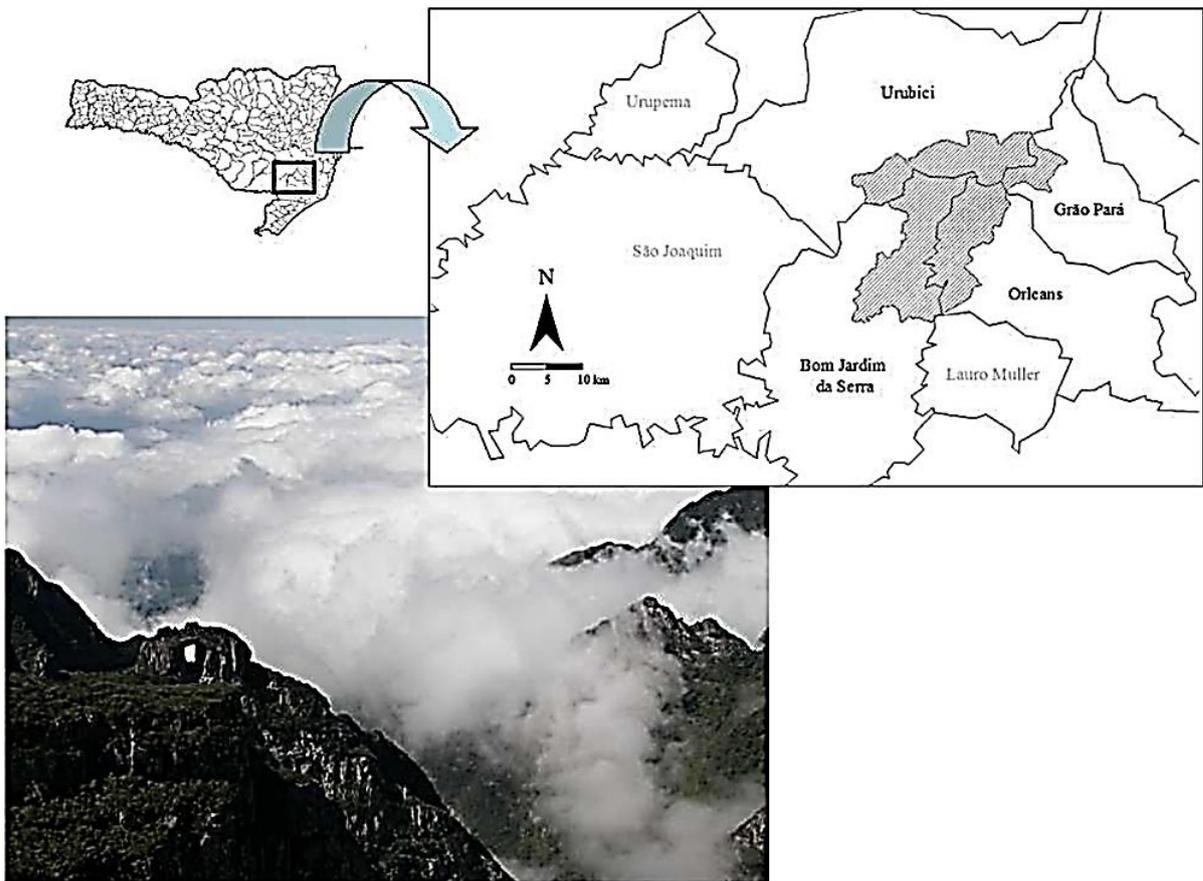
Fonte: adaptado de Klapstein et al. (2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE COLETA

O local escolhido para as coletas foi o Parque Nacional de São Joaquim (PNSJ), no estado de Santa Catarina (Figura 3). O estado de Santa Catarina está localizado na região sul do Brasil e possui uma área de 95.442,9 km², representando 1,12% do território nacional e 16,61% da região Sul. A dinâmica da precipitação nas diferentes regiões catarinenses é associada a geomorfologia e ao relevo. A geomorfologia do estado é caracterizada por planícies litorâneas nas zonas baixas e planalto nas zonas altas. A divisão destes dois ambientes é determinada pela Serra Geral, que também é responsável por drenar as águas (GOTARDO et al., 2018).

Figura 3 – Parque Nacional de São Joaquim e os municípios de sua abrangência.



Fonte: Meire (2012).

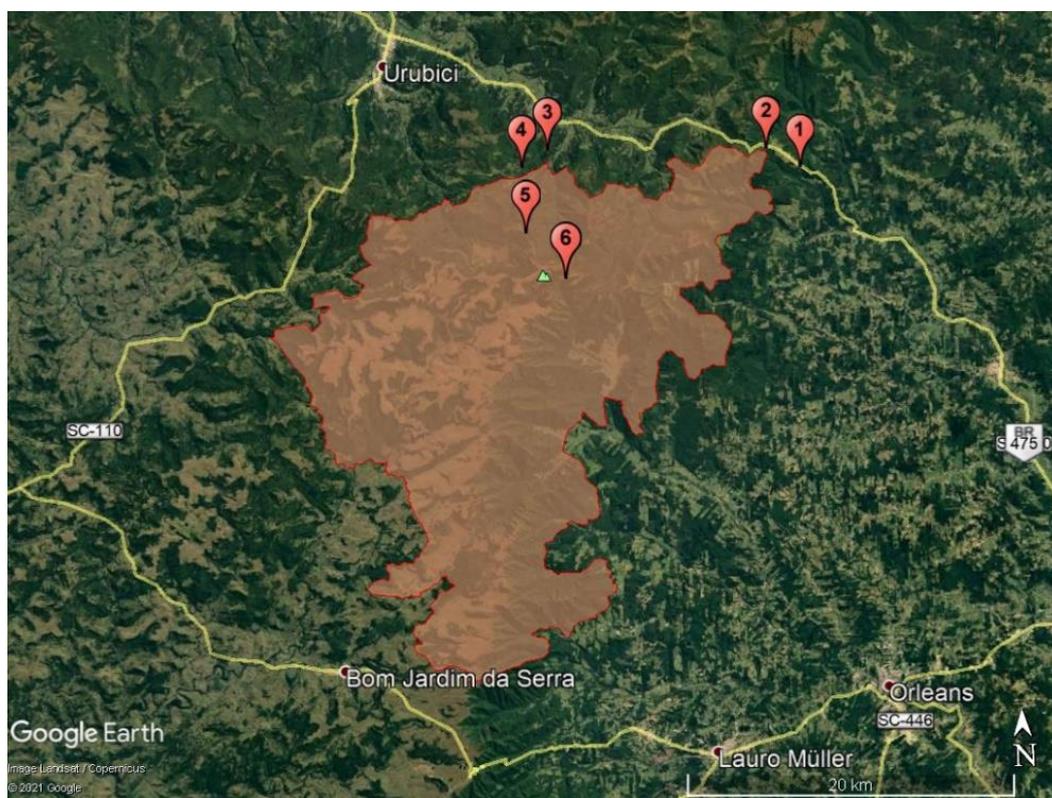
De acordo com a classificação de Köppen, Santa Catarina apresenta um clima subtropical úmido mesotérmico, variando de 0 °C nas zonas altas no inverno e 35 °C na região litorânea no verão. A ocorrência de precipitações é diferenciada por região. Segundo Monteiro (2001), nas encostas de montanhas (como nos vales), as precipitações são mais abundantes devido à elevação do ar úmido e quente, que favorece a formação de nuvens cumuliformes. No planalto e no oeste do estado, no entanto, são observadas temperaturas negativas, favorecidas pelo efeito da altitude, onde as chuvas são mais volumosas quando comparado às zonas litorâneas (MONTEIRO, 2001).

O PNSJ com uma área de aproximadamente 49.800 há e tem sua sede no município de Urubici. O clima da região, segundo classificação de Köppen, é do tipo Cfb, com precipitação média anual de 1.753 mm e a temperatura média anual de 12,7°C (MEIRE et al., 2012). Inserido no bioma da Mata Atlântica, a vegetação é formada por um mosaico composto por florestas pluviais da encosta Atlântica, matas nebulares, florestas de Araucária e campos de altitude. Assim, as áreas de floresta formam fragmentos naturais na paisagem, existindo também fragmentos antrópicos, formados pela exploração madeireira e criação de gado. Os solos predominantes são classificados como Neossolos Litólicos e Cambissolos; e o relevo varia de suave a fortemente ondulado (DALLABRIDA et al., 2019).

A economia dos quatro municípios que circundam o PNSJ (Urubici, Bom Jardim da Serra, Grão Pára e Orleans) está baseada principalmente no setor primário de produção, e neste podemos destacar a produção de horticulturas, hortigranjeiros e da pecuária. Nos municípios de Urubici e Bom Jardim da Serra, localizados no Planalto Serrano, podemos destacar a produção da fruticultura em especial o cultivo de maçãs (MEIRE et al., 2012).

As altitudes escolhidas foram aproximadamente de 600 a 1800 metros. Abrangendo a parte mais baixa e mais alta do entorno e da parte interna do parque, totalizando 6 pontos como mostrado na Figura 4. A localização geográfica encontra-se na Tabela 2.

Figura 4 - Localização dos pontos de coleta no interior e entorno do Parque Nacional de São Joaquim (área sombreada).



Fonte: Elaborado pela autora com Google Earth Pro (2021).

Tabela 2 - Localidades, altitudes e coordenadas geográficas dos pontos de coleta.

| Entorno (segundo Meire et al., 2012) | Localidade | Ponto de Amostragem | Altitude (metros) | Latitude/Longitude |
|---|-----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Rural | Serra do Corvo Branco | Ponto 1 | 629 | 28° 4'12.60"S / 49°19'58.10"O |
| Rural | Serra do Corvo Branco | Ponto 2 | 770 | 28° 3'34.09"S / 49°21'12.96"O |
| Rural | Entorno do Parque | Ponto 3 | 1175 | 28° 3'22.82"S / 49°29'21.66"O |
| Remoto | Entorno do Parque | Ponto 4 | 1370 | 28° 3'56.02"S / 49°30'19.91"O |
| Remoto | Morro da Igreja | Ponto 5 | 1611 | 28° 6'6.16"S / 49°30'15.98"O |
| Remoto | Morro da Igreja | Ponto 6 | 1794 | 28° 7'38.96"S / 49°28'50.59"O |

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

3.2 COLETA DO MATERIAL DE ESTUDO

A amostragem aconteceu no mês de fevereiro de 2021. Os líquens utilizados foram escolhidos pela sua ampla distribuição e fácil identificação, *Parmotrema* A. Massal. e *Usnea* Dill. ex Adans. Devido a carência de pesquisas e chaves de identificação para líquens, optou-se por um nível taxonômico mais elevado, o gênero, identificados segundo Canêz (2005), Käffer (2011) e Araujo Caviro (2016). Um indivíduo de cada gênero foi coletado em cada ponto de amostragem e são mostrados na Figura 5.

Figura 5 - *Parmotrema* spp. (A) e *Usnea* spp. (B) coletados nos pontos de 1 a 6.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Os líquens foram retirados de árvores a uma altura de aproximadamente 1,30 metros do solo com a utilização de água deionizada e armazenados em sacos herméticos. Posteriormente, colocados sob refrigeração em um isopor, até a chegada ao laboratório onde foram acondicionados em refrigerador. Dados relativos às amostras do líquen coletado, referentes às espécies como o diâmetro (para o líquen folioso) e tamanho do talo (para o líquen fruticoso) foram registrados em um formulário elaborado para coleta.

Segundo Coccaro (2001) a taxa de crescimento, para líquens folhosos, varia de 0,5 a 5 mm por ano e está relacionada com a umidade local e, portanto, com o saldo de fotossíntese. Deste modo, a taxa de crescimento não é constante, sendo maior nas estações chuvosas e menor nas estações de seca. No líquen folioso *Parmotrema*, a parte central corresponde a fração mais velha e que portanto, ficou mais tempo exposta; enquanto a parte mais jovem corresponde à

periférica, com menor tempo de exposição. Como a *Usnea* é um líquen fruticoso, seu crescimento é apical e sua idade pode ser estimada pelo tamanho do talo (CRITTENDEN et al., 1995).

Os líquens foram coletados com o tamanho padrão de aproximadamente 6 cm e estimado pela taxa de crescimento máximo (considerando o clima do local de coleta com alta pluviosidade), que tenham em torno de 12 anos. Ou seja, os líquens ficaram expostos por pelo menos 12 anos.

3.3 DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos de temperatura do ar foram obtidos do Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina (EPAGRI/CIRAM). Utilizando dados climáticos coletados em um Parque Nacional no Rio de Janeiro, Flinte (2009) estimou entre 2007 e 2008 que a temperatura decrescia em 0,6 °C a cada 100 metros de altitude. Para este estudo, a temperatura estimada para cada altitude monitorada foi calculada de acordo com o mesmo critério acima citado (MEIRE et al., 2012).

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

Os líquens foram secos em estufa a 60 °C até peso constante, macerado e homogeneizado. Massas de aproximadamente 0,45 g das amostras (precisão analítica de $\pm 0,01$ mg) foram pesadas e transferidas para tubos de politetrafluoretileno de 15 ml. Adicionou-se à amostra um volume de 5 mL de ácido nítrico e clorídrico concentrados na proporção de 10:1. Os tubos fechados foram colocados dentro da estufa à temperatura de 60 °C por 2h para a digestão. Os tubos depois de frios foram levados para a capela de fluxo, anteriormente limpa, e a solução passada em papel filtro qualitativo 80 g/m² para um novo tubo. Em seguida foram acrescentados 500 µl de cloreto de bromo (BrCl). A adição de BrCl garante que o Hg não será reabsorvido pelas partículas de carbono, produzindo baixas recuperações seguindo o método EPA 7473 (USEPA, 2007). Por fim, o volume foi ajustado para 15 ml com água ultrapura obtida por um sistema de purificação Milli-Q.

3.5 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO TOTAL

As amostras foram analisadas em um equipamento de Espectrometria de absorção atômica (GTA 120 Graphite Tube Atomizer) com Geração de hidretos (Figura 6).

Figura 6 - GTA 120 Graphite Tube Atomizer. Equipamento utilizado para as análises.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Uma curva padrão de mercúrio com r de 0.9980 foi utilizada. Os resultados obtidos em $\mu\text{g/L}$ (APÊNDICE A), foram ajustados para os valores finais em Partes por Bilhão, PPB, através da Equação 3:

$$PPB = \frac{(Leitura \text{ em } \mu\text{g/L} - \text{média dos brancos em } \mu\text{g/L}) \times \text{Diluição} \times \text{Volume final em mL}}{\text{Massa da amostra em g}} \quad (3)$$

3.6 ANÁLISES DE ESTATÍSTICA

A análise de regressão foi usada para observar a relação entre altitude e concentração de mercúrio. Uma ANOVA unilateral foi usada para determinar diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes pontos seguindo metodologia de Blackwell e Driscoll (2015). Significância estatística foi definido em $\alpha < 0,05$. Todas as análises de dados e gráficos foram realizadas usando R Studio versão 3.6.0[®] e Microsoft Office Excel (2016)[®].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3. Ao comparar os gradiente de altitude, o ponto 6 de 1794 m apresenta uma concentração 11 vezes maior que o ponto 1 de 629 m para o gênero *Parmotrema* e 4,7 vezes para o gênero *Usnea*.

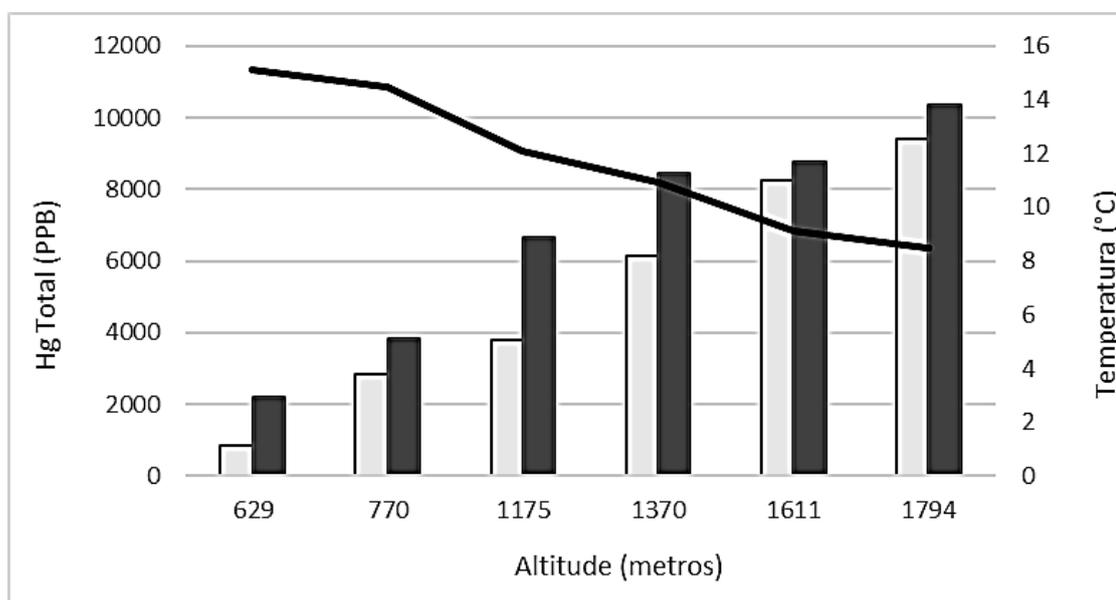
Tabela 3 – Resultados das análises de mercúrio total nos líquens *Parmotrema* e *Usnea*.

| Ponto | Altitude (metros) | Concentração de Hg Total (PPB) | Concentração de Hg Total (PPB) | Temperatura média mensal (°C) Fev/2021 |
|-------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| | | <i>Parmotrema</i> spp. | <i>Usnea</i> spp. | |
| 1 | 629 | 858 | 2214 | 15,1 |
| 2 | 770 | 2834 | 3835 | 14,5 |
| 3 | 1175 | 3785 | 6658 | 12,1 |
| 4 | 1370 | 6151 | 8432 | 10,9 |
| 5 | 1611 | 8257 | 8759 | 9,1 |
| 6 | 1794 | 9413 | 10378 | 8,5 |

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Esse padrão é observado para os demais pontos, 2, 3, 4 e 5, com a concentração de Hg crescente em relação ao aumento da altitude para os dois gêneros de líquens *Parmotrema* ($F_{(1,4)} = 104.2$, $r^2 = 0.963$ e $p = 0.0005192$) e *Usnea* ($F_{(1,4)} = 155$, $r^2 = 0.9748$ e $p = 0.0002392$). (Figura 7). Os pontos de altitude mais elevada e com as maiores concentrações de mercúrio estão localizadas em regiões remotas e sem fontes poluidoras próximas, ressaltando a contribuição da deposição atmosférica proveniente de outras localidades.

Figura 7 - Relação entre as diferentes altitudes, temperatura e a concentração de mercúrio nos líquens do gênero *Parmotrema* (barras brancas) e *Usnea* (barras pretas).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Segundo os resultados encontrados, o líquen *Usnea* apresenta uma maior concentração quando comparado ao gênero *Parmotrema*, com diferença significativa nos pontos 1, 3 e 4, de menores altitudes. Os resultados mostram uma possível vantagem do gênero *Usnea* para monitoramento do mercúrio. Ressalta-se que os resultados são pontuais e requer mais estudos comparativos, em outras regiões da Serra Catarinense e do Brasil.

Uma outra explicação possível para esse resultado se deve ao fato do gênero *Usnea* ser um líquen fruticoso, apresentar muitas ramificações e apenas um ponto de apoio na árvore. Uma maior área superficial em contato com a atmosfera pode ter favorecido um maior acúmulo.

As concentrações aumentam conforme o decréscimo da temperatura do ar *Parmotrema* ($F_{(1,4)} = 101.4$, $r^2 = 0.9621$ e $p = 0.0005468$) e *Usnea* ($F_{(1,4)} = 88.13$, $r^2 = 0.9566$ e $p = 0.0007174$), corroborando com estudos anteriores como de Wania e Mackay (1995), que elaboraram modelos sobre o comportamento de poluentes persistentes em regiões frias (condensação fria) e como essas substâncias tendem a ir de regiões mais quentes do globo para regiões de temperaturas mais baixas onde ocorre a deposição (destilação global).

4.2 IDENTIFICANDO FONTES DE MERCÚRIO

O entorno do PNSJ apresenta uma economia rural e não possui pólos industriais e fontes pontuais de mercúrio. Como relatado por Goularti Filho (2007), as atividades industriais do estado são difusas, destacando algumas regiões como a Região Metropolitana de Florianópolis; a região de Joinville e Vale do Itajaí. Na região do Vale de Itajaí (eixo Blumenau/Itajaí), há uma predominância do setor têxtil/vestuário e, na região de Joinville (eixo Jaraguá do Sul/Joinville) é maior a presença do setor eletro mecânico. As demais regiões do Estado, por sua vez, apresentam predominância nas atividades agroalimentar, no oeste (Chapecó, Concórdia, Forquilha e Itapiranga), madeira e mobiliário, na região serrana (Caçador, Rio Negrinho, Lages e São Bento do Sul) e cerâmica e carvão mineral, na região sul (Tijucas, Tubarão, Criciúma e Imbituba).

Segundo dados da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos , USEPA (2013), as maiores fontes de emissão de mercúrio são a mineração de ouro e a combustão de carvão. No estado de Santa Catarina a mineração de carvão se concentra na região sul sendo uma possível fonte do metal. Porém, devido ao elevado tempo de residência atmosférica do Hg⁰, torna difícil a procedência exata do mercúrio absorvido pelos líquens.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A deposição atmosférica do mercúrio apresenta uma relação positiva com o aumento da altitude na serra catarinense. Essa deposição está relacionada com as mudanças na temperatura do ar e precipitação que favorecem a interceptação de substâncias voláteis como o mercúrio pela vegetação, solo e outros organismos como os líquens.

As regiões montanhosas atuam diretamente na recarga de recursos hídricos e são residência de enorme biodiversidade. Além disso, possuem um importante papel na ciclagem ambiental atuando como um reservatório de carbono e outros poluentes como o mercúrio. A preservação desses ecossistemas é de fundamental importância para evitar a reemissão dessas substâncias e manutenção do equilíbrio ecológico em sua totalidade.

Os líquens do gênero *Parmotrema* e *Usnea* mostraram ser eficazes como bioindicadores desse metal nessas regiões remotas. Podendo também ser utilizados para avaliação em áreas urbanas ou próximas de fontes pontuais, deixando o campo para pesquisas futuras, para fins de comparação e complementação deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABAS, Azlan. **A systematic review on biomonitoring using lichen as the biological indicator: A decade of practices, progress and challenges.** *Ecological Indicators*, v. 121, p. 107197, 2021.
- ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada nº 42, de 29 de agosto de 2013.** Regulamento Técnico MERCOSUL Sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Disponível em <<http://bvsms.saude.gov.br>>. Acesso em 27 de janeiro de 2021.
- ARAUJO CAVIRÓ, E. **Sistemática integrada del género " Usnea" Dill." Ex" Adans:(" Parmeliaceae) en la Península Ibérica.** 2016.
- BARGAGLI, R. **Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: a review.** *Science of the Total Environment*, v. 572, p. 216-231, 2016.
- BLACKWELL, B. D.; DRISCOLL, C. T. **Deposition of mercury in forests along a montane elevation gradient.** *Environmental science & technology*, v. 49, n. 9, p. 53635370, 2015.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. **O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente.** *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.
- BRASIL, LEIS et al. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de alimentos DINAL–**Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998.** Diário Oficial da União. Brasília. Séc, v. 1, p. 1415-1437, 1998.
- BRASIL, **Resolução ANVISA RDC. n. 306 de 7 de dezembro de 2004.** Dispõe sobre o regulamento técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. Diário Oficial da União de, v. 10, 2004.
- BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988.** Diário Oficial da União, Brasília, 05 out. 1988. BRASIL. Decreto Nº 97.507, de 13 de fevereiro de 1989. Dispõe sobre licenciamento de atividade mineral, o uso do mercúrio metálico e do cianeto em áreas de extração de ouro, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 14 fev. 1989.
- BRASIL. **Decreto no 97.634, de 10 de abril de 1989.** Dispõe sobre o controle da produção e da comercialização de substância que comporta risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 1989.

BRASIL; BRASIL. **Portaria nº. 3.214, de 8 de junho de 1978.** Aprova as Normas Reguladoras-NR-do Capítulo V, Título II, da Consolidação das Leis do Trabalho, relativas à Segurança e Medicina do Trabalho. Diário Oficial da União, n. sSupl, 1978.

BUCH, A. C. et al. **Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: impact on earthworms.** Science of the Total Environment, v. 589, p. 222-231, 2017.

CANÊZ, L. S. **A família Parmeliaceae na localidade de Fazenda da Estrela, município de Vacaria, Rio Grande do Sul, Brasil.** 2005.

CHAN, H. M. Mercury in Fish: Human Health Risks, Editor(s): J.O. Nriagu. **Encyclopedia of Environmental Health**, Pags. 697-704, Elsevier, 2011.

CONAMA, Brasil. **Resolução nº 344 de 25 de março de 2004.** Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências, 2004.

CONAMA, Brasil. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.** Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, n. 249, 2009.

CONAMA, Brasil. **Resolução nº. 396, de 03 de abril de 2008.** Dispõe sobre a Classificação e Diretrizes Ambientais para o Enquadramento das Águas Subterrâneas e dá Outras Providências. Brasília. 2008.

CONAMA, Brasil. **Resolução nº; 257, de 30 de junho de 1999.** Dispõe sobre o descarte eo gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas. Diário Oficial da União, 1999.

COCCARO, D. M. B. **Estudo da determinação de elementos-traço em líquens para monitoração ambiental.** 2001. Tese de Doutorado.

COSTA, W. R. et al. **Utilização de líquens no monitoramento ativo e passivo da poluição atmosférica.** 2018.

CRITTENDEN, P. D. et al. **Attempted isolation and success in the culturing of a broad spectrum of lichen-forming and lichenicolous fungi.** New phytologist, v. 130, n. 2, p. 267-297, 1995.

DALLABRIDA, J. P. et al. **Expansão da vegetação arbustivo-arbórea em áreas abertas alto-montanas adjacentes a fragmentos florestais, no Planalto Sul Catarinense.** Ciência Florestal, v. 29, n. 1, p. 130-143, 2019.

DALY, G. L.; WANIA, F. **Organic contaminants in mountains.** Environmental science & technology, v. 39, n. 2, p. 385-398, 2005.

DRISCOLL, C. T. et al. **Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects.** Environmental science & technology, v. 47, n. 10, p. 4967-4983, 2013.

ERMOLIN, M. S. et al. **Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale.** Chemosphere, v. 200, p. 16-22, 2018.

FENNER, A. L. D. et al. **Nova convenção internacional sobre o mercúrio expõe desafios para saúde.** 2017.

FLINTE, V.; DE MACEDO, M. Valverde; MONTEIRO, R. F. **Chrysomelids and their host plants along an altitudinal gradient in an Atlantic Rain Forest in the State of Rio de Janeiro, Brazil.** In: Research on Chrysomelidae, Volume 2. p. 31-56. Brill, 2009.

GONZALEZ-RAYMAT, H. et al. **Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment.** Environmental Pollution, v. 229, p. 69-86, 2017.

GOULARTI FILHO, Alcides. **Formação econômica de Santa Catarina.** UFSC, 2007.

GOTARDO, R. et al. **Distribuição espacial e temporal das chuvas no estado de Santa Catarina.** Geosul, v. 33, n. 67, p. 253-276, 2018.

GRANDJEAN, P. **Mercury**, Editor(s): Stella R. Quah, International Encyclopedia of Public Health (Second Edition), Academic Press. Pages 110-116, ISBN 9780128037089, 2017.

GRUBA, P. et al. **Tree species affects the concentration of total mercury (Hg) in forest soils: Evidence from a forest soil inventory in Poland.** Science of the total environment, v. 647, p. 141-148, 2019.

GWOREK, B. et al. **Mercury in marine and oceanic waters—a review.** Water, Air, & Soil Pollution, v. 227, n. 10, p. 1-19, 2016.

HERMANN, P. R. S. **Análise de especiação química de mercúrio (Hg²⁺ e CH₃Hg⁺) em material biológico por geração química de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica (CVG-AAS),** 2020.

HOROWITZ, H. M. et al. **A new mechanism for atmospheric mercury redox chemistry: implications for the global mercury budget.** Atmospheric Chemistry and Physics, v. 17, n. 10, p. 6353-6371, 2017.

KÄFFER, M. I. et al. **Caracterização da comunidade líquênica corticícola de Porto Alegre e áreas adjacentes, RS, Brasil.** Acta Botanica Brasilica, v. 25, n. 4, p. 832-844, 2011.

KASPER, D. et al. **Methylmercury modulation in Amazon rivers linked to basin characteristics and seasonal flood-pulse.** Environmental science & technology, v. 51, n. 24, p. 14182-14191, 2017.

KLAASSEN, C. D. **Heavy metals and heavy-metal antagonists.** The pharmacological basis of therapeutics, p. 1649-1671, 1996.

KLAPSTEIN, S. J. et al. **Spatial distribution of mercury and other potentially toxic elements using epiphytic lichens in Nova Scotia.** Chemosphere, v. 241, p. 125064, 2020.

KUTTER, V. T.; CASTILHOS, Z. C. **Inventário do uso e emissões de mercúrio em mineração artesanal de pequena escala de ouro no Brasil [resultados preliminares].** 2017.

LACERDA, L. D. de. **Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro.** Química nova, v. 20, n. 2, p. 196-199, 1997.

LACERDA, L. D. de; MALM, Olaf. **Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas.** Estudos avançados, v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.

LAUTHARTTE, L. C. et al. **Potencial exposição ao mercúrio atmosférico no ambiente ocupacional de comércios de ouro de porto velho, rondônia.** Química Nova, v. 41, n. 9, p. 1055-1060, 2018.

LEMO, J. L. S.; MOREIRA, P. S.; DE ALMEIDA L. F. **Revisão acerca da contaminação com mercúrio e sua remoção com o emprego de fungos filamentosos.** Episteme Transversalis, v. 10, n. 3, 2019.

LOEZER, Y. P.; GRACIANI, F. S.; FERREIRA, G. L. B. V. **Aspectos toxicológicos e legislação internacional referente ao uso do mercúrio.** Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 12, n. 4, 2016.

LUCHETA, F. et al. **Comunidade de líquens corticícolas em um gradiente de urbanização na Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos, no sul do Brasil.** Rodriguésia, v. 69, n. 2, p. 323-334, 2018.

LYMAN, S. N. et al. **An updated review of atmospheric mercury.** Science of The Total Environment, v. 707, p. 135575, 2020.

MEILI, M.; IVERFELDT, A.; HÅKANSON, L. **Mercury in the surface water of Swedish forest lakes—concentrations, speciation and controlling factors.** Water Air & Soil Pollution, v. 56, n.1, p. 439-453, 1991.

MEIRE, R. O. et al. **Air concentrations and transport of persistent organic pollutants (POPs) in mountains of southeast and southern Brazil.** Atmospheric Pollution Research, v. 3, n. 4, p. 417-425, 2012.

MONTEIRO, M. A. **Caracterização climática do estado de Santa Catarina: uma abordagem dos principais sistemas atmosféricos que atuam durante o ano.** Geosul, v. 16, n. 31, p. 69-78, 2001.

NGUYEN, L. S. P. et al. **Isotopic composition of total gaseous mercury at a high-altitude tropical forest site influenced by air masses from the East Asia continent and the Pacific Ocean.** Atmospheric Environment, v. 246, p. 118110, 2021.

NYLANDER, M. W. **Les lichens du Jardin du Luxembourg.** Bulletin de la Société botanique de France, v. 13, n. 7, p. 364-371, 1866.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. de A.; BATISTUZZO, J. A. de O. **Fundamentos de toxicologia.** In: Fundamentos de toxicologia, p. 677-677, 2008.

OLIVEIRA, L. C. de et al. **Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio.** Química Nova, p.274-280, 2007.

- PERLINGEIRO, R. de C. R. et al. **Função celular em indivíduos com exposição ocupacional ao mercúrio.** 1993.
- PFEIFFER, W. C.; DE LACERDA, L. D. **Mercury inputs into the Amazon region, Brazil.** *Environmental Technology*, v. 9, n. 4, p. 325-330, 1988.
- RAPOSO JUNIOR, J. L.; RÉ-POPPI, N.; HONDA, N. K. **Avaliação da concentração de alguns íons metálicos em diferentes espécies de líquens do cerrado Sul-Mato-Grossense.** *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 582-587, 2007.
- SILVA, R. R. da et al. **Convenção de Minamata: análise dos impactos socioambientais de uma solução em longo prazo.** *Saúde em Debate*, v. 41, p. 50-62, 2017.
- SIUDEK, P.; KURZYCA, I.; SIEPAK, J. **Atmospheric deposition of mercury in central Poland: sources and seasonal trends.** *Atmospheric research*, v. 170, p. 14-22, 2016.
- SOUSA, L. A. **Revisão de escopo sobre mercúrio.** 2019.
- SPIELMANN, A. A.; MARCELLI, M. P. **Fungos liquenizados (líquens).** Doutorado em Biologia, Instituto de Botânica, São Paulo, p. 13, 2006.
- STANKWITZ, C.; KASTE, J. M.; FRIEDLAND, A. J. **Threshold increases in soil lead and mercury from tropospheric deposition across an elevational gradient.** *Environmental science & technology*, v. 46, n. 15, p. 8061-8068, 2012.
- TOWNSEND, J. M. et al. **Avian, salamander, and forest floor mercury concentrations increase with elevation in a terrestrial ecosystem.** *Environmental toxicology and chemistry*, v. 33, n. 1, p. 208-215, 2014.
- TRIPATHEE, L. et al. **Spatial and temporal distribution of total mercury in atmospheric wet precipitation at four sites from the Nepal-Himalayas.** *Science of the Total Environment*, v. 655, p.1207-1217, 2019.
- USEPA Method 7473: **mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry**, Washington, DC, 2007.
- USEPA. **Human health medium specific screening levels.** U.S. Environmental Protection Agency, 2013.
- WANIA, F.; MACKAY, D. **Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants.** *Environmental science & technology*, v. 30, n. 9, p. 390A-396A, 1996.
- WHO; **Ten chemicals of major health concern**, 2017.
- YORIFUJI, T.; TSUDA, T.; HARADA, M. **Minamata disease: a challenge for democracy and justice.** Late Lessons from Early Warnings: Science, Precaution, Innovation. Copenhagen, Denmark: European Environment Agency, 2011.

APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO E RESULTADOS DA ANÁLISE

| | | | |
|-----------------------------|------------|----------------------------------|------------|
| Conc. Units: | ug/L | Reslope Upper Limit: | 125.0 % |
| Measurement Mode: | Peak Area | Cal. Lower Limit: | 20.0 % |
| Replicates Standard: | 3 | Cal. Upper Limit: | 150.0 % |
| Replicates Sample: | 3 | Measurement Time: | 5.0 s |
| Minimum Reading: | Disabled | Vapor Type: | Cold Vapor |
| Conc. Dec. Places: | 2 | HgCAL ZERO | 0.00 ug/L |
| Wavelength: | 253.7 nm | HgSTANDARD 1 | 3.00 ug/L |
| Slit Width: | 0.5R nm | HgSTANDARD 2 | 5.00 ug/L |
| Gain: | 35 % | HgSTANDARD 3 | 10.00 ug/L |
| Lamp Current: | 4.0 mA | HgSTANDARD 4 | 15.00 ug/L |
| Lamp Position: | 1 | Curve Fit = | Linear |
| Background Correction: | BC Off | Characteristic Conc = | 1.45 ug/L |
| Reslope Rate: | 50 | r = | 0.9980 |
| Calibration Blank: | 7.93 ug/L | HgSample (<i>Parmotrema</i> 1): | 8.77 ug/L |
| HgSample (<i>Usnea</i> 1): | 9.95 ug/L | HgSample (<i>Parmotrema</i> 2): | 10.54 ug/L |
| HgSample (<i>Usnea</i> 2): | 11,50 ug/L | HgSample (<i>Parmotrema</i> 3): | 11,50 ug/L |
| HgSample (<i>Usnea</i> 3): | 13,27 ug/L | HgSample (<i>Parmotrema</i> 4): | 13,51 ug/L |
| HgSample (<i>Usnea</i> 4): | 15,59 ug/L | HgSample (<i>Parmotrema</i> 5): | 15,07 ug/L |
| HgSample (<i>Usnea</i> 5): | 15,88 ug/L | HgSample (<i>Parmotrema</i> 6): | 16,52 ug/L |
| HgSample (<i>Usnea</i> 6): | 17,88 ug/L | | |